

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81401558.2

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 1/10**
B 41 M 1/36

(22) Date de dépôt: 08.10.81

(30) Priorité: 08.10.80 FR 8021464

(43) Date de publication de la demande:
14.04.82 Bulletin 82/15

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: LA CELLULOSE DU PIN
7, rue Eugène-Flachat
F-75849 PARIS CEDEX(FR)

(72) Inventeur: Cremona, Sauveur
4 rue Terechkova
F-33130 Begles(FR)

(72) Inventeur: Pijsselman, Joel
22 rue André Gide
F-33400 Talence(FR)

(74) Mandataire: Eudes, Marcel et al,
Saint-Gobain Recherche 39 Quai Lucien Lefranc
F-93304 Aubervilliers Cedex(FR)

(54) **Papiers et cartons enduits et procédé de fabrication.**

(57) Papier ou carton utilisable pour l'impression en héliogravure comprenant au moins une couche d'enduction pigmentée contenant des microsphères creuses remplies d'un gaz inerte.

EP 0 049 672 A1

5

PAPIERS ET CARTONS ENDUITS ET PROCEDE DE FABRICATION

10

15

La présente invention concerne les papiers ou cartons à base de fibres cellulosiques. Elle concerne plus particulièrement un nouveau papier ou carton comprenant au moins une couche permettant ou facilitant l'impression en héliogravure. Elle concerne encore un procédé de fabrication de ces papiers ou cartons.

Les papiers et cartons subissent généralement une enduction (ou couchage) afin d'améliorer notamment leurs propriétés mécaniques et/ou d'en permettre l'impression.

Les papiers ou cartons couchés connus présentent au moins une couche d'enduction contenant des pigments et des liants. Le pigment le plus couramment utilisé est une argile, tel le kaolin. Eventuellement d'autres pigments lui sont associés, tels le carbonate de calcium, l'oxyde de titane, l'hydrargilite, le talc, le sulfate de baryum. Les pigments sont fixés au papier à l'aide de liants, par exemple un copolymère de styrène-butadiène, un polymère acrylique, un polymère d'acétate de vinyle, des liants naturels, de l'amidon, des protéines, des caséines, des alcools polyvinyliques, ou un mélange de ces corps.

La couche d'enduction des papiers ou cartons couchés connus peut encore comprendre des agents dispersants ayant servi à sa fabrication à partir de compositions aqueuses. De tels agents sont par exemple le pyrophosphate tétrasodique, l'hexamétaphosphate de sodium, les polyacrylates de bas poids moléculaire, à des taux compris entre 0,2 et 0,5 % en poids par rapport aux pigments.

La couche d'enduction peut également comprendre des agents

susceptibles d'améliorer les propriétés de rétention de l'eau tels, la carboxyméthylcellulose, les alginates.

Les propriétés que doivent posséder les papiers ou cartons enduits diffèrent selon le mode d'impression auquel ils sont destinés :

5 héliogravure, offset, impression typographique, impression flexographique, sérigraphie, etc...

En héliogravure, l'encre est contenue dans de petites alvéoles et son transfert par capillarité sur le papier ou le carton enduit ne peut se faire que si le pourtour de chaque alvéole est en contact
10 parfait avec ce dernier. Il importait donc d'utiliser un papier ou un carton couché d'excellent lissé. Or le lissé obtenu par calandrage est d'autant plus élevé que la pression de la calandre est plus forte. Il est cependant nécessaire de limiter la pression du calandrage afin de
15 maintenir une porosité de couche suffisante pour l'imprimabilité du papier couché ou encore, dans le cas des cartons, pour ne pas affaiblir certaines caractéristiques physiques ou propriétés mécaniques comme l'épaisseur et/ou la rigidité. Ou alors il faut utiliser un papier ou carton d'un grammage supérieur de l'ordre de 10 à 20 %.

C'est pourquoi les papiers ou cartons couchés connus, c'est-
20 à-dire enduits de compositions contenant des pigments minéraux, présentent généralement une aptitude médiocre à l'impression en héliogravure.

L'invention propose un nouveau papier ou carton couché ayant une excellente aptitude à l'impression en héliogravure, en même temps que de bonnes propriétés mécaniques, sans pour autant être d'un grammage excessif. Le papier ou carton selon l'invention comprend au moins
25 une couche d'enduction contenant des microsphères creuses remplies d'un gaz inerte.

Ces microsphères creuses procurent à la couche d'enduction une grande souplesse ou compressibilité, très supérieure à celle des
30 couches classiques contenant des pigments minéraux. Cette souplesse permet un contact continu entre le papier ou le carton couché et les alvéoles contenant l'encre lors de l'impression en héliogravure, sans qu'il soit nécessaire d'avoir un lissé excellent.

La couche d'enduction peut être une couche externe. Dans ce
35 cas cependant, la surface du papier ou carton couché présente un coefficient de frottement élevé qui peut être gênant lors des opérations de transformation en empêchant le glissement des feuilles enduites. En outre, l'absorption des encres et vernis est importante, ce qui peut altérer la fraîcheur et le brillant de l'impression.

C'est pourquoi, avantageusement, la couche d'enduction contenant les microsphères est une sous-couche qui est recouverte d'une pellicule externe améliorant les propriétés superficielles du papier ou carton à savoir par exemple le glissement, le brillant. Cette pellicule externe est une couche connue, par exemple une couche d'enduction classique à base exclusive de pigments minéraux, un film d'un polymère organique chargé de pigments ou non, ou encore un film d'un polymère organique extrudé.

De préférence, cette couche externe est très mince, pour ne pas altérer la souplesse due à la couche d'enduction contenant les microsphères.

Les microsphères entrant dans la composition de la couche compressible sont par exemple des microcapsules creuses dont la paroi souple est constituée d'un polymère susceptible de se ramollir par chauffage, tel le chlorure de polyvinylidène, le polystyrène, un copolymère à base de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, contenant à l'intérieur un gaz inerte, par exemple l'isobutane, des hydrocarbures chlorofluorés, des dérivés chlorés, du gaz carbonique.

Suivant une caractéristique de l'invention, la couche d'enduction compressible contenant des microsphères peut avoir une épaisseur moyenne calculée de l'ordre de 2 à 50 μ m et plus.

Sous un des aspects de l'invention, la couche d'enduction compressible comprend des pigments parmi lesquels 1 à 100 % et de préférence 25 à 100 % en poids sont constitués de microsphères creuses remplies d'un gaz inerte, les autres pigments classiques pouvant être des pigments minéraux tels les argiles comme le kaolin, du carbonate de calcium, de l'oxyde de titane, de l'hydrargilite, du talc, du sulfate de baryum.

La couche d'enduction compressible comprend également au moins un liant et éventuellement d'autres ingrédients comme les agents dispersants, les agents susceptibles d'améliorer les propriétés de rétention de l'eau, etc...

Généralement, la couche d'enduction compressible a une masse de 1 à 10 g et de préférence de 2 à 5 g par m^2 de surface.

Pour augmenter la souplesse du papier, on peut l'enduire sur une de ses faces de deux couches d'enduction et plus contenant des microsphères.

Suivant une caractéristique de l'invention, le papier ou carton comprend une couche ou sous-couche d'enduction contenant des micro-

sphères sur chacune de ses faces.

L'invention concerne également un procédé pour la fabrication de papiers ou de cartons enduits.

Selon le procédé, on enduit le papier ou carton sur une de
5 ses faces ou sur les deux par une composition aqueuse contenant des polymères synthétiques sous forme de microsphères creuses renfermant un gaz inerte, expansibles à la chaleur, au moins un liant, le cas échéant d'autres pigments et d'autres ingrédients classiques comme cités précédemment. On sèche ensuite le papier ou carton enduit à la tempé-
10 rature de ramollissement des microsphères creuses, comprise généralement entre 80°C et 120°C environ. Ce séchage dure quelques secondes, ou plus le cas échéant, et il a pour effet de provoquer l'expansion des microsphères.

Dans une variante, on utilise une composition aqueuse conte-
15 nant des microsphères déjà expansées au préalable après avoir subi un traitement thermique.

On obtient une couche parfaitement unie et homogène qui présente un souplesse très supérieure à celle des couches classiques à base de pigments minéraux.

20 Après séchage, le papier ou carton couché est avantageusement recouvert d'une pellicule externe puis peut encore subir une opération de finissage telle que le calandrage, le brossage ou le surglaçage.

Pour la mise en oeuvre du procédé d'enduction, on peut utiliser par exemple la lame d'air, la size-press, la coucheuse Champion,
25 la coucheuse Massey, la râcle traînante.

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description suivante d'exemples selon l'invention.

EXEMPLES 1 A 11

On prépare des compositions aqueuses d'enduction avec les
30 composants et dans les proportions indiqués dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées pour 100 parties pondérales en poids de pigment (microsphères plus pigments minéraux). Les microsphères sont constituées de capsules creuses en chlorure de polyvinylidène ou en un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile contenant de
35 l'isobutane. On utilise par exemple les microsphères commercialisées sous l'appellation SARAN par la Société DOW CHEMICAL ou encore les microsphères PVDC de la Société suédoise KEMANORD. Les microsphères expansibles ont un diamètre moyen de 5 μ m.

Les compositions contiennent un liant qui est un latex de

styrène-butadiène. Elles contiennent un épaississant tel la carboxyméthyl-cellulose désignée par l'abréviation CMC dans le tableau. Elles contiennent également un agent lubrifiant tel un stéarate. Elles contiennent enfin un dispersant tel un polyacrylate.

5 L'extrait sec des compositions aqueuses est généralement compris entre 10 et 30 % en poids.

10	ex.	microsphères	kaolin	liant	CMC	stéarate de Ca	polyacry- late
	1	5	95	15	3	0,5	0,4
	2	10	90	15	3	0,5	0,4
15	3	20	80	15	3	0,5	0,4
	4	30	70	15	3	0,5	0,4
	5	40	60	15	3	0,5	0,4
	6	50	50	15	3	0,5	0,4
	7	60	40	15	3	0,5	0,4
20	8	70	30	15	3	0,5	0,4
	9	80	20	15	3	0,5	0,4
	10	90	10	15	3	0,5	0,4
	11	100	0	15	3	0,5	0,4

25 Un papier de 150 g/cm², constitué de deux jets de pâte, à savoir 100 g de pâte blanchie et 50 g de pâte écrue est enduit sur le côté de la pâte blanchie à l'aide des compositions aqueuses selon le tableau 1, préparées au préalable.

30 Le papier enduit est ensuite séché par une batterie de sècheurs à une température de 90°C pendant 15 secondes environ, ce qui a pour effet de ramollir les microsphères et de permettre leur dilatation jusqu'à un diamètre moyen de l'ordre de 25 μ m environ puis il subit un calandrage par passage entre deux cylindres d'un diamètre de 25 cm exerçant une force de 20 kg par cm linéaire.

35 Lorsqu'avantageusement la couche contenant des microsphères est revêtue d'une pellicule externe, on peut équiper la calandre d'un docteur d'eau qui distribue régulièrement, au moment du calandrage par exemple, une émulsion aqueuse de polyéthylène à raison de 2 g/m².

On peut encore extruder un film d'un polymère organique par

exemple du polyéthylène puis l'appliquer sur la couche contenant les microsphères.

Le papier est ensuite conditionné à la température de 23°C dans une atmosphère à 50 % d'humidité relative.

5

EXEMPLES 12 A 14

Ces exemples concernent des papiers couchés à l'aide de compositions aqueuses classiques ne contenant que des pigments minéraux et autres ingrédients comme indiqués dans le tableau 2.

10	ex.	microsphères	kaolin	CaCO ₃	liant	CMC	stéarate de Ca	poly acryla te
15	12	0	100	0	5	3	0,5	0,4
	13	0	0	100	5	3	0,5	0,4
	14	0	60	40	5	3	0,5	0,4

20

Les papiers enduits selon les exemples 1 à 14 sont examinés au point de vue de leur aptitude à l'impression héliographique.

Pour effectuer ces tests, on utilise un appareil mettant en oeuvre le principe du procédé d'impression héliographique. Un appareil convenable est l'appareil IGT de "l'Institut Voor Graphische Technick tno Amsterdam". Après avoir raclé l'excès d'encre d'une molette gravée en creux, on imprime dynamiquement le papier couché à tester dans des conditions de pression (300 N/3cm et 600 N/3cm) et de vitesse (100 cm/s) données.

Trois types de gravure sont réunies sur la même molette : une plage unie à trame conventionnelle, une plage dégradée à trame, des lignes de points.

On examine les papiers sur lesquels a été effectuée l'impression.

L'impression en plage unie ne permet qu'un jugement qualitatif difficile à exprimer. Par contre les impressions en lignes de points et en plage dégradée montrent la bonne aptitude à l'impression des papiers selon l'invention.

L'impression en lignes de points détermine l'aptitude à l'impression par le nombre de points manquants ; plus le nombre de

points manquants est faible, meilleure est l'impression. Sur les papiers selon les exemples 1 à 11, on observe zéro point manquant. Sur les papiers 12, 13 et 14, on observe respectivement 6, 11 et 12 points manquants.

5 L'impression en plage dégradée détermine l'aptitude à l'impression par la distance entre le début de l'impression, en partant du ton fort, et le premier point de simili non imprimé ; plus la distance est grande, meilleure est l'uni des impressions. Sur les papiers selon les exemples 1 à 11, il n'y a jamais de point de simili non imprimé. Pour les papiers réalisés selon les exemples 12 à 14, on note
10 respectivement 24, 45 et 35 mm.

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Papier ou carton à base de fibres cellulosique revêtu d'au moins une couche d'enduction contenant des pigments, caractérisé en ce que la couche d'enduction contient des microsphères creuses remplies d'un gaz inerte.

2. Papier ou carton selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'enduction comprenant des microsphères creuses remplies d'un gaz inerte est une sous-couche revêtue d'une pellicule externe améliorant les propriétés superficielles du papier ou carton.

3. Papier ou carton selon la revendication 2, caractérisé en ce que la pellicule externe est choisie parmi une couche d'enduction classique à base exclusive de pigments minéraux, un film d'un polymère organique chargé de pigments ou non, un film extrudé.

4. Papier ou carton selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les microsphères sont expansées.

5. Papier ou carton selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les microsphères forment de 1 à 100 % en poids des pigments et de préférence de 25 % à 100 %.

6. Papier ou carton selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les microsphères ont des parois formées par des polymères expansés et qu'elles contiennent un gaz inerte.

7. Papier ou carton selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère formant les parois des microsphères est choisi parmi le chlorure de polyvinylidène, le polystyrène, un copolymère à base de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, et que le gaz inerte est choisi parmi l'isobutane, des hydrocarbures chlorofluorés, des dérivés chlorés, du gaz carbonique.

8. Papier ou carton selon la revendication 7, caractérisé en ce que les microsphères sont en chlorure de polyvinylidène et qu'elles contiennent de l'isobutane.

9. Papier ou carton selon le revendication 7, caractérisé en ce que les microsphères sont en un copolymère à base de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile et qu'elles contiennent de l'isobutane.

10. Papier ou carton selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche d'enduction contenant des microsphères contient d'autres ingrédients tels les liants, les adjuvants, les pigments minéraux.

11. Papier ou carton selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la couche d'enduction contenant les microsphères a

une masse de 1 à 10 g par m² et de préférence 2 à 5 g.

12. Papier ou carton présentant une couche d'enduction très souple et compressible selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour l'impression en héliogravure.

13. Procédé de fabrication du papier ou carton revêtu d'au moins une couche d'enduction, caractérisé en ce qu'on enduit le papier ou carton à l'aide d'une composition aqueuse contenant des microsphères expansibles, puis qu'on chauffe la couche enduite afin de dilater les microsphères.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on revêt la couche d'enduction à l'aide d'une pellicule externe.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'après séchage, on fait subir au papier ou carton enduit une opération de finissage telle que le calandrage, le brossage, ou le surglaçage.

20

25

30

35

0049672



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 81 40 1558

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 2)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<p>US - A - 3 816 169 (A.E. VASSILIA-DES et al.)</p> <p>* Revendications 1-3, 5-22, 26-29; colonne 2, lignes 38-68; colonne 6, lignes 27-45; colonne 11, lignes 23-38; figure 10; colonne 13, lignes 53-60; exemples 1-13 *</p> <p style="text-align: center;">--</p> <p>GB - A - 2 016 375 (REED INTERNATIONAL)</p> <p>* Page 1, lignes 5-103 *</p> <p style="text-align: center;">----</p>	<p>1,4-7, 10,13</p> <p style="text-align: center;">12</p>	<p>D 21 H 1/10 B 41 M 1/36</p>
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			<p>B 01 J 13/02 B 41 M 1/10 1/36 5/00 D 21 H 1/10 1/22</p>
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			<p>X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons</p>
<p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			<p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		05-01-1982	NESTBY